PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/38628 D21F 1/30, 1/32 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. December 1996 (05.12.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02191

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Mai 1996 (22.05.96)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, HU, MX, NO, PL, SI, SK, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 19 268.0

31. Mai 1995 (31.05.95)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder: SIEBOTT, Frank; Am Stirkenbend 3, D-41352 Korschenbroich (DE). WERRES, Joachim; Bienenstrasse 3, D-49457 Drebber (DE).

(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Gross St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).

(54) Title: USE OF AGENTS FOR CELLULOSE AND PAPER PRODUCTION

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MITTELN ZUR ZELLSTOFF- UND PAPIERHERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to the use of oil-in-water emulsions for cleaning machines and plant components in the production of cellulose, paper, paperboard and cardboard and to prevent the pollution of such units by adhesives and adherent resins. As components of the oil phase, the emulsions contains at least one of the following materials: (1) a saturated or unsaturated, open-chained or cyclic, normal or isomeric hydrocarbon with 8 to 30 carbon atoms; (2) a saturated or unsaturated fatty alcohol, a saturated or unsaturated fatty acid, a fatty acid monoalkyl ester, a fatty acid amide or a fatty acid monoalkyl amide of a saturated or unsaturated fatty acid, with all these compounds having 8 to 30 carbon atoms; (3) a mono or polyester of a saturated or unsaturated mono or polyvalent carboxylic acid with 2 to 30 carbon atoms and polyols except for polyethylene glycols; (4) a polyamide of saturated or unsaturated fatty acids with 8 to 30 carbon atoms and aliphatic polyamines with two to six nitrogen atoms; (5) an acyclic preferably monocyclic and/or bicyclic terpene, especially a terpene hydrocarbon, and/or a terpene alcohol, and/or (6) a polyoxyalkylene compound based on alkylene oxides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsion zur Reinigung von Maschinen und Anlagenteilen bei der Herstellung von Zellstoff, Papier, Papie und Karton sowie zur Verhinderung von Verunreinigungen von Klebstoffen und anhaftenden Harzen an solchen Aggregaten. Die Emulsion enthält als Bestandteil der Ölphase wenigstens einen der folgenden Stoffe: (1) einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen; (2) einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, sämtliche unter (2) aufgeführten Verbindungen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen; (3) einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäure mit 2 bis 30 Kohlenstoffatornen und Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole; (4) ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen; (5) ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder (6) eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GB	Georgien	NB	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	1E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien .	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF.	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda .
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

-1-

Verwendung von Mitteln zur Zellstoff- und Papierherstellung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mitteln zur Behandlung von Maschinen zur Zellstoff-, Papier- und Kartonherstellung zur Reinigung dieser Aggregate von anhaftenden Verunreinigungen aus natürlichen Harzen und/oder synthetischen Polymerisaten sowie die Verhinderung der Verschmutzung dieser Aggregate durch solche Verunreinigungen.

Bei der Zellstoff- und Papierherstellung ist es erforderlich, die Agglomeration und Abscheidung von Harzanteilen des Holzes, Klebstoffanteilen aus dem Altpapier und Kunststoffanteilen aus Latex beschichtetem Altpapier, bei dessen Wiederverwendung durch geeignete Maßnahmen zu verhindern, um Störungen im Herstellungsprozeß und die Beeinträchtigung der Zellstoff- oder Papierqualität zu vermeiden.

Nach EP 517 360 A1 werden inhibierend wirkende Mischungen aus Tensiden und Lösungsmitteln, vorzugsweise Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte Verbindungen, aliphatische Kohlenwasserstoffe und Orangenterpene der Stoffsuspension in einer Menge von 1 - 200 ppm zugesetzt. Die in dieser Weise verwendeten Mittel sind jedoch nur unzureichend wirksam, so daß der Herstellungsprozeß oft unterbrochen werden muß, um eine Reinigung der Maschinenteile, insbesondere der Sieb- und Pressenpartie vorzunehmen, wobei nach EP 178 340 B1 ausschließlich Limonen als Lösemittel Verwendung findet.

Nach EP 235 015 A1 und EP 599 440 A1 kann die Ablagerung von Harzen durch kationische Polymerisate auf der Basis von Epichlorhydrin und Aminen bzw. bei gleichzeitiger Verwendung von nichtionogenen Tensiden verhindert werden.

In US 4,190,491 und US 3,582,461 werden Copolymere und Dicyandiamid-Formaldehydkondensate beschrieben, deren Wirksamkeit ebenfalls auf der Wechselwirkung mit anionischen Harzkomponenten der Zellstoffsuspension beruht. Hierbei werden die ionogenen Komponenten neutralisiert, dispergiert oder bereits bestehende Ablagerungen redispergiert, ohne daß die Wirksamkeit kationischer Retentionsmittel eingeschränkt wird, wie dies zuvor bei der Verwendung anionischer Dispergiermittel eintrat. Die Anwendbarkeit dispergierender Mittel ist jedoch in geschlossenen Wasserkreisläufen nur begrenzt möglich, da die dispergierten Harzanteile nicht vollständig an die anionischen Zellstoffasern gebunden und ausgetragen werden, so daß sie in zunehmendem Maße im Prozeßwasser verbleiben.

Da es nicht ausreichend gelingt, die Ablagerung von klebrigen Materialien an Papiermaschinen zu verhindern, wird daher in EP 359 590 B1 vorgeschlagen, auf die Oberfläche der Vorrichtungen eine wässrige Lösung von kationischen Polymeren zusammen mit einem wasserlöslichen, nichtionogenen oder kationischen Tensid aufzubringen.

Eine ähnliche Anwendung unter gezielter Behandlung von Sieben und Filzen von Papiermaschinen erfolgt nachdem Daraspray-Konzept, daß von T. Hättich, T. Hassler und G. Corbel im Wochenblatt für Papierfabrikation 122, 1994, S. 644 - 648 beschrieben wird.

Die Nachteile dieser Verfahrensweise sind dadurch gekennzeichnet, daß die sich bildende Überzugschicht von den Gleichgewichtskonzentrationen der wasserlöslichen Komponenten im System abhängig ist und die braun gefärbte, elastische Struktur des Schutzfilms bei mangelnder Feuchtigkeit hart und brüchig wird. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der teilweise erforderlichen sehr spezifischen Dosierung mehrer Komponenten, um den Überzug zu erzeugen.

Nach EP 550 230 A1 wird weiterhin die Reinigung der Filze der Pressenpartie unter Verwendung von Fettsäureimidazolinen vorgeschlagen und nach EP 647 737 A1 werden diese Verbindungen zusammen mit ethoxylierten Nonylphenolen und speziellen Sulfonaten zur Verhinderung von Ablagerungen von Polyamidoamin-Epichlorhydrinharzen in Filzen verwendet.

Die EP 0 648 820 A2 beschreibt Zusammensetzungen, die zur Entfernung von Tonern von Papieroberflächen, Klebstoffresten von Kunststoffen, zum Ablösen von Kunststoffbeschichtungen und zur Reinigung von Metallflächen von Schneidölresten oder Farbstiftmarkierungen eingesetzt, sowie zur Entfernung von durch Klebstoffe befestigten PVC-Teilen verwendet

- 3 -

werden. Hierbei werden konzentrierte Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem Anteil an nicht-wässriger Phase von 8-90 Gew.% eingesetzt, die verschiedenste organische Verbindungen, wie auch Dicarbonsäurediester, enthalten, und die unter teilweiser Anwendung von Ultraschall und weiterer Hilfsmittel (unwoven fabric strips) im Temperaturbereich von 5 - 70 °C, also teilweise unter zusätzlichem Erwärmen des Reinigungsmittels während des Reinigungsvorganges eingesetzt werden. Weiterhin enthalten die Emulsionen Lösungsmittel wie Isopropanol, Toluol, Benzylalkohol, Methylethylketon, N-Methylpyrrolidon, Di- und Triethylenglycoldimethylether sowie 3- Methyl-3-methoxybutanol, welche die Anwendung dieser Emulsionen in abgeschlossenen Systemen aus Gründen der Arbeitssicherheit und wegen Gesundheitsgefährdung einschränken.

Die inhibierende Wirkung dieser bekannten Mittel ist jedoch insbesondere bei der Papierherstellung unter Verwendung von Altpapier unzureichend, da klebende Bestandteile des Recyclingrohstoffs, insbesondere bei Temperaturen oberhalb 50 °C, weiterhin als feindisperses System in der Zellstoffsuspension zunächst gelöst und dann als Agglomerate (Stickies) auf der Oberfläche der Maschinen; insbesondere von Sieben, Filzen, Zylindern und Leitwalzen abgelagert werden. Hierdurch werden die Papierqualität durch Flecken- und Lochbildung beeinträchtigt, der Produktionsprozeß wird durch Abriß der Zellstoff- oder Papierbahnen gestört und die Entwässerung der Stoffsuspension und die Blattbildung durch Verminderung der Wasserdurchlässigkeit und Wasseraufnahme der Siebe bzw. Filze sowie der Trockenvorgang durch verringerte Wärmeübertragung beeinträchtigt.

Da die beschriebenen Hilfsmittel in ihrer Wirkung unzureichend sind; ist es zur Zeit weiter erforderlich, Zellstoff- und Papiermaschinen im stehendem Zustand oder bei stark gedrosseltem Lauf mit Chemikalien zu reinigen, die beispielsweise aufgesprüht und nach einer bestimmten Zeit zusammen mit den Schmutzpartikeln mit Wasser abgespült werden. Weiterhin ist die Siebreinigung in kontinuierlich laufenden, separaten Trockensiebreinigungsanlagen bekannt, in denen jedoch ebenfalls der Reinigungsvorgang nicht immer zufriedenstellend verläuft. Andere Verfahren vermeiden die genannten Nachteile unter Verwendung speziell mit Teflon oder anderen Kunststoffen beschichteter Siebmaterialien., die jedoch mechanisch anfällig und in der Beschaffung kostenaufwendig sind.

- 4 -

Weiterhin ist die Verwendung von bestimmten Öl-in-Wasser-Emulsionen als Mikrobizid-Ersatz bei der Papierherstellung nach DE 43 40 665.3 bekannt.

Es bestand daher die Aufgabe, die zuvor detailiert beschriebenen Nachteile zu beseitigen und insbesondere hierzu Mittel zu finden, deren Verwendung bei der Zellstoff-, Papier- und Kartonherstellung mit Altpapier zur Behandlung von Zellstoff-, Papier- und Kartonmaschinen geeignet ist., die Maschinen von anhaftenden Agglomeraten aus synthetischen Polymerisaten und natürlichen Harzen zu reinigen und/oder das Anhaften solcher Substanzen von der Oberfläche der Maschinen zu verhindern.

Die Aufgabe konnte durch die Verwendung von Öl-in-Wasser Emulsionen zur Behandlung, insbesondere zur Reinigung von Zellstoff-, Papier-, Pappe- oder Kartonmaschinen beziehungsweise deren Anlagenteile von anhaftenden synthetischen Polymerisaten und natürlichen Harzen oder zur Verhinderung des Anhaftens solcher Substanzen an den Oberflächen solcher Maschinen oder Anlagenteilen gelöst werden.

Die genannten Emulsionen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil der Ölphase wenigstens einen der folgenden Stoffe allein oder im Gemisch mit den anderen genannten Stoffen enthalten:

- einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen
- einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid
 einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, sämtliche unter 2 aufgeführten Verbindungen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen
- einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäure mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole

- ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen
- ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder
- 6. eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden.

Die beschriebenen Öl-in-Wasser-Emulsionen sind aus verschiedenen Bereichen bekannt. Es war jedoch überraschend festzustellen, daß diese Emulsionen die Eigenschaft haben 1. Maschinen und Anlagenteile von speziellen Verunreinigungen zu reinigen und 2. das Anhaften solcher spezieller Verunreinigungen an den Oberflächen von Maschinenaggregaten oder Anlagenteilen zu verhindern.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen, insbesondere stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen ist bekannt. Hierzu wird die Ölkomponente in Wasser mittels geeigneter bekannter Öl-in-Wasser-Emulgatoren emulgiert. Die hydrophobe Phase stellt überwiegend den Wirkstoff dar.

Beispielhaft sind als hydrophobe Ölkomponente zu nennen:

- gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Octan, Tetradecan, Octadecan, Eisodecan, Decen, Hexadecen und technische alpha-Olefine
- Fettalkohole wie Octanol, Dodecanol, Tridecanol, Octadecanol, Behenylalkohol
- Fettsäuren wie Caprinsäure, Stearinsäure, Melissinsäure, Ölsäure und Linolensäure
- Fettsäureester wie Stearylsäuremethylester, Palmitinsäureoctadecylester, Ölsäureoctylester, Glycerinmono- und -trioleat, Ethylenglykoldilaurat, Sorbitanstearate und -oleate sowie Ester, insbesondere Diester von aliphatischen und/oder aromatischen Di- und/ oder Tricarbonsäuren, wie C₁ C₁₃ Alkyl- und Isoalkylester von C₂ C₁₂ Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Phthalsäure, Dodekansäure, C₉-Dicarbonsäure (Trimethyladipinsäure) sowie Maleinsäure und Fumarsäure. Weitere Beispiele solcher Ester sind:

-6-

Di-n-butyloxalat, Di-n-butylmalonat, Di-n-butylsuccinat, Di-n-butylglutarat, Di-n-butyladipat, Di-n-butylsuberat, Di-n-butylsebacat, Dimethyladipat, Diethyladipat, Di-n-propyladipat, Diisopropyladipat, Diisobutyladipat, Di-tert-butyladipat, Di-isoamyladipat, Di-n-hexyladipat, Di-(2-ethylbutyl)adipat, Di-(2-ethylbutyl)adipat, Diisodecyladipat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Diisobutylphthalat, Di-(2-ethylhexyl)phthalat und Diisodecylphthalat;

- Fettsäureamide wie Stearylamid, Kokosfettsäurebutylamid, Essigsäureoleylamid und Ethylenbisstearylamid.

Weitere geeignete handelsübliche Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische sind Paraffinöl, Mineralöl oder Poly-alpha-Olefine.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel sind überraschenderweise als Reinigungsmittel oder als Mittel mit imprägnierender Wirkung gegen Verunreinigungen wie Klebstoffe, Harze, Wachse, Fette und/oder Bitumen abweisende Wirkung an beliebiger Stelle der Zellstoff-, Papier- und Kartonmaschinen geeignet.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Mittel erfolgt an der Oberfläche der Aggregate, insbesondere unter Behandlung der Siebe, Filze im Naßbereich der Maschinen sowie der Trokkensiebe, Leitwalzen und Trockenzylinder im Trockenbereich.

Bevorzugt erfolgt der erfindungsgemäße Einsatz der Mittel auf der stoffberührenden Oberfläche der Aggregate vor deren Berührung mit der Stoffbahn und ggf. getrennt für den Deck- und Rückseitenbereich der Produkte.

Die Öl-in-Wasser-Emulsionen werden erfindungsgemäß als solche oder nach Verdünnung mit Wasser und/oder Lösemitteln, vorzugsweise wassermischbaren Lösemitteln verwendet. In der Regel wird hierzu Wasser verwendet, das Temperaturen im Bereich von 5 - 80 °C, vorzugsweise 20 - 50 °C hat.

-7-

Die Konzentration der Öl-in-Wasser-Emulsion in wässriger Verdünnung beträgt dabei 1 - 40 Gew.%, vorzugsweise 5 - 25 Gew.% und besonders bevorzugt 10 - 25 Gew.%, bezogen auf die wässrige Verdünnung. Die verdünnte Emulsion wird in einer Menge von 20 - 500 l, vorzugsweise 100 - 400 l pro Stunde und Meter Arbeitsbreite der Maschine in kontinuierlicher oder intervallmäßiger Dosierung aufgebracht, wobei die verdünnte Emulsion in beliebiger Weise, bevorzugt über ein mit Flachstrahldüsen versehenes Sprührohr mit überlappendem Sprühbereich aufgegeben wird. Ebenso kann bei Trockensiebreinigungsanlagen die Zugabe der Emulsion zum Waschwasser erfolgen.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten biologisch abbaubare Komponenten und sind daher umweltverträglich.

Bei der Anwendung, insbesondere bei stark verschmutzten Trockensieben wird die verdünnte Emulsion im Rücklauf des Trockensiebes aufgebracht und ggf. das Sieb vor dem Auftreffen auf die Papierbahn mit Luft aufgeblasen.

Durch die Wirkung der erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel verlieren klebrige Verunreinigungen ihre Adhäsionswirkung und lösen sich selbständig oder beim Abspritzen mit Wasser von der Oberfläche der Aggregate und werden entfernt.

Die reinigende Wirkung der Mittel hält bei erfindungsgemäßer Verwendung der Mittel in der Sieb- und Trockenpartie der Maschinen fortlaufend bis zum letzten Maschinenteil an.

Die imprägnierend inhibierende Wirkung gegenüber erneuten Verunreinigungen auf den Aggregatoberflächen ist produktbezogen und sortenabhängig und hält nach Beendigung der Dosierung über einen Zeitraum von 4 - 75 Std. an.

Sofern bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Mittel zur Papierherstellung eine Beeinträchtigung der Oberflächenleimung auftritt, kann die Reinigung und Imprägnierung der Aggregate bei jedem Sortenwechsel erfolgen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Herstellung einer Paraffin Emulsion A

14 kg Paraffin (Schmelzpunkt 48 - 50 °C), 1,0 kg Hexadecanol, 7 kg eines 75%igen Paraffinsulfonats und 2,1 kg Wasser werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren in eine 60 °C warme Lösung aus 74,5 kg Wasser und 1,4 kg eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols eingegossen. Es entsteht eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit ca. 20,5 % Festkörper.

Herstellung einer Terpen-Emulsion B

Es wurde wie bei der Herstellung der Emulsion A verfahren mit dem Unterschied, daß 14 kg Terpen anstelle Paraffin eingesetzt wurden.

Zusammensetzung der Emulsionen C - M, die erfindungsgemäß zu verwenden sind

Emulsion		dio	Ölphase		Wasser
		Menge		Menge	Menge
		(Gew.%)		(Gew.%)	(Gew.%)
C	Isohexadecan	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	9'2/
	Ölsäuremethylester	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
ц	Ölsäure + 2 EO	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	9'22
Jυ	Tallölfettsäure	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
ی ا	Sorbitanmonoisostearat	14.0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	77,6
ב	Rihöl	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	9'22
: -	Ölsäuretriester	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	9'11
	des Glycerins				
-	Hexadecanol	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	77,6
- X	Bisstearylethylendiamid	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	9'12
	Knochenfett PO (1)	14,0	Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ + 10 EO	8,4	27,6
Σ	Dibutyladipat	14,0	Ricinusöl + 38 EO	8,4	9'22

(1) entspricht Beispiel 1 aus EP 0 247 509

- 10 -

Beispiel 1

Bei laufender Papierproduktion wird auf die papierberührende Seite des Trockensiebes vor der Berührung des Siebes mit der Papierbahn eine 20 Gew.%ige wässrige Verdünnung der Emulsion M in einer Menge von 250 l pro Stunde und pro Meter Arbeitsbreite des endlosen Siebes durch Flachstrahldüsen eines Sprührohres, die im Abstand von 25 cm, unter Überlappung der Sprühfelder angeordnet sind unter intervallmäßiger Dosierung in einer Zeit von ca. 10 Minuten aufgebracht.

Die Verunreinigungen werden vom Sieb und den nachfolgenden Leitwalzen und Zylindern gelöst und zum Teil unter Herausschleudern der Agglomerate, speziell in der Anfangsphase der Behandlung entfernt. Die reinigende Wirkung ist auch an den folgenden Maschinenteilen feststellbar und hält bis zum Glättzylinder an. Nach Beendigung der Dosierung der verdünnten Emulsion ist eine inhibierende Wirkung gegen anhaftende Verunreinigungen festzustellen, die ca. 24 Std. andauert.

Beispiel 2

Auf ein verschmutztes Kunststoffsieb einer Papiermaschine, bestehend aus Polyamid- und Polyesterfasern wird die Emulsion B aufgebracht. Die Figur 1 zeigt vier Proben des Siebes, wobei ausgehend von der stark verschmutzten ersten Probe (0-Probe). Bei der Probe 2 nach 6 Std. bei Raumtemperatur, bei der Probe 3 nach 30 min bei 60° und bei der Probe 4 nach 60 min bei 60° die Reinigungseffekte sehr deutlich erkennbar sind. Die Luftdurchlässigkeit des Siebes wurde gemessen. Sie steigt ausgehend von 320 cfm auf 530 cfm bei Probe 4 an.

Beispiel 3

Analog zum Vorgehen bei Beispiel 1 wurde die Emulsion M in einer wässrigen Verdünnung von 1:6 Gewichtsteilen in einer täglichen Menge von 301 in 6 gleichmäßigen Zeitintervallen auf das Trockensieb während des Produktionsvorganges aufgebracht. Das verunreinigte Sieb wurde gereinigt.

- 11 -

Beispiel 4

Auf den durch Klebstoffe und Harze verunreinigten Filz einer Papiermaschine, bestehend aus Polyamid und Polyesterfasern, wird mit einem Spritzrohr die Emulsion M nach Verdünnung mit Wasser auf 15 Gew.% aufgebracht. Die an der Oberfläche und im Filz anhaftenden Verunreinigungen lösen sich ab, so daß die Wasseraufnahme des Filzes mit verbesserter Wirkung erfolgt und die Oberfläche der Papierbahnen gleichmäßig und ohne Fehlmarkierungen ausgebildet wird.

Patentansprüche

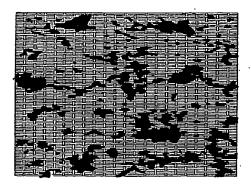
- 1. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Behandlung von Maschinen oder Anlagenteilen zur Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe oder Karton, dadurch gekennzeichnet, daß die Öl-in-Wasser-Emulsionen zur Reinigung von anhaftenden Verunreinigungen aus synthetischen Polymerisaten und/oder natürlichen Harzen und/oder zur Verhinderung der Verunreinigung durch anhaftende synthetische Polymerisate und natürliche Harze verwendet werden und als Bestandteil der Ölphase wenigstens einen der folgenden Stoffe allein oder im Gemisch mit den anderen genannten Stoffen enthalten:
 - einen gesättigten oder ungesättigten, offenkettigen oder zyklischen, normalen oder isomeren Kohlenwasserstoff mit 8 - 30 Kohlenstoffatomen
 - einen gesättigten oder ungesättigten Fettalkohol, eine gesättigte oder ungesättigte
 Fettsäure, einen Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, sämtliche unter 2. aufgeführten Verbindungen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen
 - 3. einen Mono- oder Polyester einer gesättigten oder ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäure mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole
 - 4. ein Polyamid von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen
 - ein acyclisches, vorzugsweise monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere einen Terpenkohlenwasserstoff und/oder einen Terpenalkohol und/oder
 - 6. eine Polyoxyalkylenverbindung auf der Basis von Alkylenoxiden.
- Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die anhaftenden synthetischen Polymerisate Klebstoffe und/oder Bestandteile von Latexbeschichtungen und/oder die natürlichen Harze Bestandteile oder modifizierte Bestandteile des verarbeiteten Holzes sind.

- 13 -

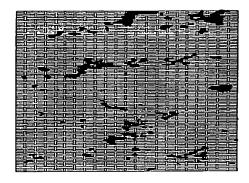
- 3. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß Teile der Zellstoff- und Papiermaschinen, insbesondere die zur Entwässerung der Stoffsuspension dienenden Aggregate, vorzugsweise die Siebpartie und die Pressenpartie behandelt werden.
- 4. Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß sie in unverdünntem Zustand oder nach Verdünnung mit Wasser und/oder organischen Lösemitteln eingesetzt werden und in einer Menge von 20 - 500 l, vorzugsweise 100 - 400 l pro Stunde und pro Meter der Arbeitsbreite der Maschine kontinuierlich oder durch intervallmäßige Dosierung aufgebracht werden.
- Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie in wässriger Verdünnung mit einer Konzentration der Öl-in-Wasser-Emulsion von 1 40 Gew.%, vorzugsweise 5 25 Gew.% und besonders bevorzugt 10 25 Gew.%, bezogen auf die wässrige Verdünnung eingesetzt werden.
- Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen nach den Ansprüchen 1 5, bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit Altpapier.

FIG.1 zu Beispiel 2

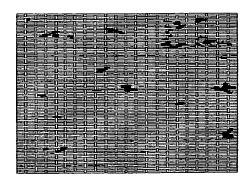
PROBE 1 (0-Probe) 320 cfm



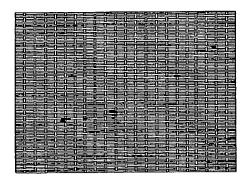
PROBE 2 6 Std. Raumtemperatur 490 cfm



PROBE 3 30 min 60°C 510 cfm



PROBE 4 60 min 60°C 530 cfm



ERSATZBLATT (REGEL 26)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. .mal Application No PCT/EP 96/02191

A. CLASS IPC 6	BIFICATION OF SUBJECT MATTER D21F1/30 D21F1/32		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	ification and IPC	
B. FIELD:	SEARCHED		
Minimum	documentation searched (classification system followed by classification D21F D21H	tion symbols)	
IPC 6			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	arched
Electronic	iata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO 95 15296 A (STOCKHAUSEN CHEM I 8 June 1995 see the whole document	FAB GMBH)	1,6
Υ	US 4 861 429 A (BARNETT DANIEL J 29 August 1989 see the whole document	ET AL)	1,6
P , Y	CH 685 744 A (OEKOPHIL AG) 29 Sep 1995 see the whole document	otember	1,6
Y	EP 0 517 360 A (BETZ EUROP INC) 9 1992 see the whole document) December	1,6
		-/	
		•	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	annex.
"A" docum	tegories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not	T later document published after the inter- or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
	lered to be of particular relevance document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot be	oe considered to
"L" docum which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	involve an inventive step when the doc "Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	ument is taken alone laimed invention
O docum other	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or more ments, such combination being obvious in the art.	re other such docu-
later t	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	'&' document member of the same patent f	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	
2	8 August 1996	1 6. 09. 96	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Songy, O	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

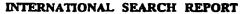
PCT/EP 96/02191

C.(Continua	don) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	DE 43 15 449 A (HENKEL KGAA) 17 November 1994 see the whole document	1
		·

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

1





information on patent family members

Inters. .unal Application No PCT/EP 96/02191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent mem	family ber(s)	Publication date
WO-A-9515296	08-06-95	DE-A- CA-A- NO-A- ZA-A-	4340665 2173951 962185 9409540	01-06-95 08-06-95 29-05-96 11-08-95
US-A-4861429	29-08-89	CA-A-	1331321	09-08-94
CH-A-685744	29-09-95	NONE		
EP-A-0517360	09-12-92	US-A- CA-A-	5139616 2061719	18-08-92 30-11-92
DE-A-4315449	17-11-94	CA-A- WO-A- EP-A- FI-A-	2162668 9426973 0698141 955377	24-11-94 24-11-94 28-02-96 08-11-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten males Aktenzeichen

		PCT/EP	06/02191
A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES D21F1/30 D21F1/32		
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
B. RECHE	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchies IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssyr D21F D21H	abole)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, .	sowest diese unter die recherchierten Geb	ete fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwende	te Suchbegriffe)
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffendlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	WO 95 15296 A (STOCKHAUSEN CHEM 8.Juni 1995 siehe das ganze Dokument	FAB GMBH)	1,6
Y	US 4 861 429 A (BARNETT DANIEL J 29.August 1989 siehe das ganze Dokument	ET AL)	1,6
P,Y	CH 685 744 A (OEKOPHIL AG) 29.Se 1995 siehe das ganze Dokument	ptember	1,6
Y	EP 0 517 360 A (BETZ EUROP INC) 1992 siehe das ganze Dokument	9.Dezember	1,6
		-/	
X Weite	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hinen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
'A' Veröffer aber nie 'E' älteres D	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen ledatum veröffentlicht worden ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdaum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist X Veröffentlichung von besonderer Bed	cht worden ist und mit der nur zumVerständnis des der s oder der ihr zugrundeliegenden
'L' Veröffer scheiner anderen soil ode ausgefü	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ern 12 in Recherchen durch die das Veröffentlichungsdatum einer 2 in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden 2r die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie hrt)	kann allein aufgrund dieser Veröffen	dichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung, die beauspruchte Erfindung gkeit beruhend betrachtet
eine Bei P'Veröffer	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nurwang, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachman "&" Veröffentlichung, die Mitglied dersell	in Verbindung gebracht wird und in naheliegend ist nen Patentfamilie ist
	August 1996	Absendedatum des internationalen R	
Name und P	ostanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Songy, 0	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1





Intel unales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02191

Categorie*	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	DE 43 15 449 A (HENKEL KGAA) 17.November 1994 siehe das ganze Dokument	1
	·	

Pormbiatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

1

Seite 2 von 2





Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9515296	08-06-95	DE-A- CA-A- NO-A- ZA-A-	4340665 2173951 962185 9409540	01-06-95 08-06-95 29-05-96 11-08-95	
US-A-4861429	29-08-89	CA-A-	1331321	09-08-94	
CH-A-685744	29-09-95	KEINE			
EP-A-0517360	09-12-92	US-A- CA-A-	5139616 2061719	18-08-92 30-11-92	
DE-A-4315449	17-11-94	CA-A- WO-A- EP-A- FI-A-	2162668 9426973 0698141 955377	24-11-94 24-11-94 28-02-96 08-11-95	